

SVERIGE

(12) PATENTSKRIFT

(7) C2

(11) 513 602

(19) SE

(51) Internationell klass <sup>7</sup>  
D21H 17/28, 21/16  
// D21H 17:14, D21H 17:17

**PATENT- OCH  
REGISTRERINGSVERKET**

(45) Patent meddelat 2000-10-09  
(41) Ansökan allmänt tillgänglig 2000-08-18  
(22) Patentansökan inkom 1999-02-17  
(24) Löpdag 1999-02-17  
(82) Stamansökans nummer  
(86) Internationell ingivningsdag  
(86) Ingivningsdag för ansökan  
om europeisk patent  
(83) Deposition av mikroorganism

(21) Patentansöknings-  
nummer 9900520-9

Ansökan inkommen som:

☒ svensk patentansökan  
☐ fullföljd internationell patentansökan  
med nummer  
☐ omvandlad europeisk patentansökan  
med nummer

(30) Prioritetsuppgifter  
- -

(73) PATENTHAVARE Stora Kopparbergs Bergslags AB, Åsgatan 22 791 80 Falun SE  
(72) UPPFINNARE Philip Håkansson, Sölvesborg SE  
(74) OMBUD Hynell Patenttjänst AB  
(54) BENÄMNING Limningskomposition, metod för framställning av limmat  
papper eller limmad kartong, samt limmat papper eller  
limmad kartong  
(56) ANFÖRDA PUBLIKATIONER: - - -  
(57) SAMMANDRAG:

Limningskomposition i form av en vattenbaserad komposition innefattande minst ett hydrofobt cellulosaaktivt limningsmedel och en anjonisk, katjonisk och/eller amfoter polymer innefattande en stärkelse, varvid sagda stärkelse, åtminstone huvudsakligen, är tvärbunden.

5    **TEKNISKT OMRÅDE**

Uppfinningen hänför sig till en ny komposition, vilken är användbar som så kallad limningskomposition i samband med tillverkning av papper, kartong och liknande produkter. Uppfinningen hänför sig även till en metod för framställning av limmat papper eller limmad kartong. Slutligen hänför sig uppfinningen till limmat papper eller  
10    limmad kartong, vilket papper eller kartong innefattar en limningskomposition enligt uppfinningen.

Mera konkret hänför sig uppfinningen till en komposition i form av en vattenbaserad emulsion eller dispersion innefattande åtminstone något hydrofobt, cellulosareaktivt  
15    limningsmedel och en tvärbunden anjonaktiv, katjonaktiv och/eller amfoter stärkelse.

**UPPFINNINGENS BAKGRUND**

Vattenbaserade emulsioner eller dispersioner av hydrofoba limningsmedel används för att minska vätskepenetrationshastighet in i en pappers- eller kartongstruktur. Exempel  
20    på sådana pappers- och kartongkvaliteter är fotokopieringspapper, skriv- och tryckpapper, papper för s.k. ink-jetskrivare och kartong för juice-, mjölk- och andra vätskeförpackningar. Dessa kvaliteter behöver alltså för sin användning ha vissa vätskeavvisande egenskaper. Denna effekt kan uppnås på olika sätt. Det vanligaste sättet är att under papperstillverkningsprocessen tillsätta en emulsion eller dispersion av  
25    ett hydrofobt material och en katjonaktiv stärkelse. Många olika hydrofoba material kan användas. Bland de mest effektiva och mest använda är så kallade hydrofoba, cellulosa-reaktiva limningsmedel. Vid användningen av denna typ av medel tror man att den hydrofoba effekten erhålles genom en reaktion mellan det hydrofoba materialet och hydroxylgrupperna hos cellulosan.

30    Vid neutrala eller svagt alkaliska betingelser under pappers- eller kartongtillverkningen används ofta hydrofoba, cellulosareaktiva material av typen alkylketendimerer (i det följande benämnda AKD) eller alkenylbärnstensyraanhydrider (i det följande benämnda ASA). De ovan nämnda hydrofoba materialen är alltså cellulosareaktiva och binder  
35    direkt till cellulosans karboxylgrupper.

För att ovan nämnda hydrofoba material skall attraheras, ofta benämnt retenderas, till det anjonaktiva cellulosafiber materialet tillsätts en polymer vid emulgerings- eller dispersionsförfarandet. Denna polymer, som oftast utgörs av stärkelse, ger varje partikel av limningsmedlet (t.ex. AKD och/eller ASA) en laddning så att den attraheras (retenderas) till cellulosafibern. De i limningskompositioner mest förekommande 5 stärkelserna är vanligtvis av katjonaktiv karaktär. Dock förekommer också anjonaktiva och amfotera stärkelse typer.

10 Stärkelsen verkar också som en skyddskolloid, varvid den ligger som ett tunt "skal" kring varje partikel av limningsmedlet och ger en stabiliserande effekt på limningskompositionens dispersion eller emulsion. Syftet är att partiklarna av limningsmedlet skall hindras från att reagera med andra ämnen än cellulosafibern. Framförallt skall limningsmedlet hindras från hydrolys genom reaktion med vatten.

15 Emulsioner och dispersioner, där det hydrofoba materialet består av ASA, tillverkas enligt ett s.k. in situ-förfarande, dvs i nära anslutning till kompositionens användning, dvs i praktiken i anslutning till den maskin eller de maskiner som tillverkar papperet eller kartongen. Detta på grund av att ASA är hydrolysbenägen, dvs reagerar med det vatten som finns närvarande i emulsionen eller dispersionen. Den färdiga komposi- 20 tionen kan därför inte lagras, speciellt inte under ogynnsamma förhållanden såsom hög temperatur, vilket speciellt i varmare länder är ett problem.

AKD-emulsioner eller dispersioner är däremot stabilare och kan lagras under lång tid utan att tappa limningseffekt. Trots detta faktum kan det vara fördelaktigt att framställa 25 även dessa emulsioner eller dispersioner enligt det s.k. in situ-förfarandet.

Emulsioner eller dispersioner kan också bestå av en blandning av AKD och ASA. Dessa emulsioner eller dispersioner framställs lämpligen också enligt det s.k. in situ-förfarandet.

30 Kända limningskompositioner uppvisar problem såsom långsamt utvecklad hydrofoberingseffekt, dålig vidhäftning av toner och avsättning av hydrolysprodukter vid fotokopiering samt minskad effektivitet under papperstillverkning på grund av avbrott till följd av dålig hydrofobicitet och uppkomst av hydrolysprodukter. Ett annat problem 35 är dålig resistens mot väteperoxid i samband med påfyllning av vätskor i förpackningar av vätskekartong. Vid användande av högs substituerade stärkelser, d.v.s. stärkelser med hög katjonaktivitet, kan också stabilitetsproblem för emulsionen/limningskompositionen

uppstå. Speciellt vid höga torrhalter, dvs torrhalter över 20%, hos limningskompositionen uppstår ofta problem med dess stabilitet. Detta är också temperaturberoende, varvid man i varma länder oftast måste ha torrhalter som är ännu lägre för att uppnå stabilitet.

5

I patentlitteraturen finns beskrivet utnyttjande av tvärbunden stärkelse i samband med papperstillverkning, varvid dock den tvärbundna stärkelsen ej utnyttjas i limningskompositioner. Sådana patent är t.ex. US 4,810,785, US 5,122,231, US 5,368,690, US 5,523,339.

10

#### REDOGÖRELSE FÖR UPPFINNINGEN

Ändamålet med uppfinningen är att erbjuda en limningskomposition, medelst vilken ovan nämnda problem elimineras eller begränsas. Detta kan uppnås genom att stärkelsen, som används vid framställning av limningskompositionen, huvudsakligen  
15 innefattar anjonaktiv, katjonaktiv och/eller amfoter stärkelse som är tvärbunden.

Den tvärbundna stärkelsen som används i denna uppfinning kan inkludera stärkelse som är behandlad med en eller flera av de föreningar som beskrivs i "Starch Derivates; Production and Uses" av M. Rutenberg och D. Solarek och "Starch ; Chemistry and  
20 Technology", Chapter X, pp. 324 - 332. 1984 eller i ovan refererade patent. Sådana tvärbindande föreningar väljes företrädesvis ur gruppen som består av metylamin-föreningar, polyvalenta (flervalenta) syror, polyvalenta syrastrar, polyvalenta syra-halogenider, polyvalenta syraanhydrider, polyaldehyder, polyepoxider, polyisocyanater, divinylföreningar, fosforylklorid, polyaminpolyepoxidharts, 1,4 butan dioldiglycidyleter, epiklorhydrin, trimetafosfater, blandning av anhydrider av ättikssyra och två- och  
25 treprotoniga syror, natriumhypoklorit. Även andra typer av tvärbindande föreningar kan dock utnyttjas.

Stärkelsen, vilken tvärbindes och utnyttjas i limningskompositionen enligt uppfinningen, väljes företrädesvis ur gruppen som består av potatisstärkelse, majsstärkelse, vetestärkelse, waxy maize-stärkelse och tapioca. Även andra typer av stärkelser kan dock utnyttjas, eller en blandning av olika stärkelser. Även stärkelse från potatis som genmodifierats för att under trycka bildning av stärkelse av amylostyp, till fördel för stärkelse av amylopektintyp, kan utnyttjas i uppfinningen, se SE-A0-9704857-3.  
30  
35 Lämpligen är viktsförhållandet mellan stärkelse och hydrofobt limningsmedel (t.ex. AKD och/eller ASA) i limningskompositionen 1:1 till 3:1, företrädesvis 1,5:1 till 2,5:1, och mest föredraget omkring 2:1.

Stärkelsen substitueras genom kemisk modifiering med katjoniska och/eller anjoniska grupper. Vid framställning av katjonaktiva stärkelser används oftast ammoniumföreningar som, företrädesvis är kvartenära, men som också kan vara primära eller tertiära. Sådan katjoniseringsprocess av stärkelse är väl känd och beskrivs bl.a. i US 4,088,600, US 2,876,217 och 4,840,705. Vid framställning av anjonaktiva stärkelser substitueras stärkelsen med anjonaktiva grupper som oftast består av karboxyl-, karboxylat, sulfon-, sulfonat-, fosfonat eller fosfatgrupper. Detta förfaringssätt är väl beskrivet i litteraturen, bl.a. i ovan nämnda skrifter av Morton W. Rutenberg och D. Solarek resp. STARCH: Chemistry and Technology av Roy L. Whistler, James N. Bemiller och Eugene F. Paschall. Vid framställning av amfortera stärkelser substitueras stärkelsen med både katjonaktiva och anjonaktiva grupper. Även detta är väl känt i litteraturen.

Det vid pappers- eller kartongtillverkningen använda mäldsystemets kemiska sammansättning är avgörande för vilken substitutionsgrad för stärkelsen som erfordras för optimalt resultat. Det är därvid vanligen mängden störsubstanser i systemet som är bestämmande för vilken substitutionsgrad som bör väljas. T.ex. kan ett mäldsystem som baseras på mekanisk massa, och som innehåller relativt stora mängder störsubstanser, erfordra en stärkelse med högre substitutionsgrad jämfört med ett mäldsystem som baseras på kemisk massa. En dåligt tvättad massa och/eller massa med utskottsinblandning baserad på bestruket papper ger vanligtvis också problem med stora mängder störsubstanser. Mäldens sammansättning och störsubstansernas art bestämmer vidare oftast inte bara vilken substitutionsgrad stärkelsen bör ha, utan också huruvida den bör vara katjonaktiv, anjonaktiv eller amfoter. Substitutionsgraden för stärkelsen är enligt uppfinningen mellan 0,01 och 0,3, företrädesvis mellan 0,02 och 0,2.

Det har överraskande visat sig att man medelst ovan nämnda komposition erhåller effekter som avsevärt reducerar eller eliminerar många av de brister som kan sammankopplas med den kända tekniken. Bland annat förbättras limningskompositionens stabilitet, utvecklandet av hydrofoberingseffekt samt effektivitet under papperstillverkningen. Mer specifikt behåller partiklarna av limningsmedlet sin laddning bättre. Limningsmedlet (t.ex. AKD och/eller ASA) hindras från att utsättas för hydrolys och andra kemiska angrepp. Möjlig lagringstid för limningskompositionen förlängs och/eller möjlighet att höja dess torrhalt erhålles, vilket ger ekonomiska fördelar. Vid fotokopiering förbättras vidhäftning av toner och avsättning av hydrolysisprodukter minskas. Även resistensen mot väteperoxid, i samband med påfyllning av vätskor i förpackningar av vätskekartong, förbättras. Uppfinningen

medför också att stärkelseråvaror vilka är billigare än waxy maize kan användas, t.ex. potatis-, majs-, vete- eller tapiocastärkelse, varvid bättre limningsegenskaper ändå erhålles i jämförelse med waxy maize.

- 5 En teori är att de positiva, överraskande effekterna med uppfinningen beror på att en tvärbunden stärkelse är kraftigt förgrenad och att den därmed ger ännu bättre egenskaper än en konventionell stärkelse. Den uppträder således som en stabilare skyddskolloid p.g.a. att den är uppbyggd som "ett nät" och kan därför t.ex. bättre motstå de skjuvkrafter som partiklarna av limningsmedlet utsätts för vid pumpning, silning och
- 10 dosering av limningskompositionen samt mot de skjuvkrafter som partiklarna av limningsmedlet utsätts för i mäliden.

Ett huvudsyfte med uppfinningen är alltså att tillhandahålla en ny och förbättrad limningskomposition, som kan användas för limning av papper, kartong och liknande

15 produkter.

Ett annat syfte med uppfinningen är att tillhandahålla en ny limningskomposition, vilken är effektivare än tidigare kända kompositioner, varigenom reducerade mängder av limningsmedlet krävs för erhållande av en hydrofoberingsgrad liknande eller

20 motsvarande den för tidigare kända kompositioner. Alternativt kan, vid utnyttjande av samma mängder limningsmedel som i känd teknik, bättre limning erhållas, såsom mätt enligt Cobb-metoden, Edge Wick testet eller HST-metoden. Speciellt positiva effekter erhålles vid svåra limningsförhållanden, såsom t.ex. vid förekomst av stora mängder störsubstanser och/eller stora skjuvkrafter vid hög pappers/kartongmaskinhastighet.

25 Ännu ett syfte med uppfinningen är att tillhandahålla en ny limningskomposition, vars limningspåverkan eller limningsförmåga utvecklas snabbare än för tidigare kända kompositioner.

30 Ett annat syfte är att tillhandahålla en ny limningskomposition för vilken negativa effekter på hydrofoberingseffekt kraftigt reduceras eller elimineras i samband med användning av fälld kalciumkarbonat.

Ännu ett syfte är att tillhandahålla en ny limningskomposition där mängden oönskade

35 hydrolysisprodukter som uppstår i pappers- eller kartongtillverkningsprocessen avsevärt reduceras eller elimineras, i jämförelse med mängden hydrolysisprodukter som uppstår vid utnyttjande av konventionella limningskompositioner.

Ett annat syfte med uppfinningen är att tillhandahålla en ny limningskomposition som är mer stabil än hittills kända limningskompositioner.

Ytterligare ett syfte är att tillhandahålla ett förbättrat förfarande för framställning av limmat papper eller kartong under användning av den nya kompositionen enligt uppfinningen.

Ett annat syfte med uppfinningen är att tillhandahålla limmat papper eller limmad kartong med förbättrade egenskaper.

Enligt uppfinningen uppnås dessa och andra syften genom tillhandahållande av en limningskomposition i form av en vattenbaserad dispersion eller emulsion, varvid den stärkelse som används vid framställning av emulsionen eller dispersionen, utgörs av anjonaktiv, katjonaktiv eller amfoter stärkelse som har tvärbundits. Den hydrofoba beståndsdelen av emulsionen eller dispersionen består av AKD eller ASA eller en blandning av dessa två cellulosaaktiva föreningar.

Vad beträffar limningskompositionen enligt uppfinningen är det naturligtvis också underförstått att den kan innefatta ytterligare beståndsdelar om så önskas eller befinns lämpligt, varvid sådana ytterligare beståndsdelar kan väljas i enlighet med kända principer. Ehuru sådana beståndsdelar inte behöver speciellt beskrivas här för att möjliggöra uppfinningens utövande, kan dock, bland vanliga tillsatsmedel, nämnas t.ex. dispergeringsmedel, aluminiumföreningar såsom alun (aluminiumsulfat) och polyaluminium-klorid.

25

#### EXEMPEL 1

Tre olika AKD-dispersioner framställdes på följande sätt:

50 delar av ett vax bestående av alkylketendimer (AKD) smältes. Denna smälta tillsattes under omrörning till en varm lösning bestående av 2 delar dispergeringsmedel, 2500 delar vatten och 100 delar katjonaktiv stärkelse som i de 3 olika dispersionerna bestod av:

- 1a/ waxy maizestärkelse
- 1b/potatisstärkelse av tidigare i limningskompositioner använd typ
- 1c/tvärbunden waxy maisestärkelse

I alla tre fallen var stärkelsen substituerad med katjoniska grupper till en substitutionsgrad av 0,035%. Till detta ändamål användes kvartenära ammoniumgrupper. I laboratorium framställdes pappersark från en standardmald enligt standardmetoden SCAN-C23X. I tre olika serier användes dispersioner framställda enligt 1a, 1b och 1c.

5

På pappersarken framställda med dispersion 1c, d.v.s. med en limningskomposition enligt uppfinningen, uppmättes en betydligt bättre limning, mätt enligt den s.k. Cobb metoden, än på de pappersark som var limmade med dispersioner som var framställda enligt 1a och 1b.

10

#### EXEMPEL 2

I tre olika serier framställdes 150 g/m<sup>2</sup> papper av en mald bestående av 100% CTMP-massa. I dessa tre serier användes dispersioner framställda enligt 1a, 1b resp. 1c.

- 15 De olika pappersarken undersöktes med den så kallade kantinträngningsmetoden (Edge Wick test) för 35%-ig väteperoxidlösning.

De papper som var framställda med dispersion enligt 1c visade den i särklass lägsta kantinträngningen.

20

#### EXEMPEL 3

Vid ett så kallat in situ-förfarande (i direkt anslutning till en pappers- eller kartongmaskin) tillverkades tre olika ASA (alkenylbärnstenssyraanhydrid)-emulsioner genom tillsats till emulsionsutrustningen av 2 delar stärkelse till 1 del ASA. I de tre fallen användes följande stärkelsetyper:

25

3a/ katjonisk majsstärkelse med en substitutionsgrad på 0,05%

3b/ katjonisk potatisstärkelse av traditionell typ med en substitutionsgrad på 0,05%

3c/ katjonisk tvärbunden potatisstärkelse av med en substitutionsgrad på 0,05%

30

Limningen på papper framställt med emulsion där stärkelse enligt 3c använts, var klart bättre än på papper framställt med emulsioner där stärkelse enligt 3a och 3b användes.

#### EXEMPEL 4

- 35 Vid ett annat så kallat in situ-förfarande tillverkades olika emulsioner eller dispersioner genom att till emulsions/dispersionsutrustningen tillsätta en blandning av ASA och AKD. Till utrustningen tillsattes också tre olika typer av stärkelse beskrivna i exempel



513 602

3. Förhållandet stärkelse till ASA var 2 till 1. Förhållandet ASA/AKD varierades från 5/100 till 100/5. Det papper som framställdes med emulsioner innefattande stärkelse enligt 3c uppvisade bästa limningen mätt enligt Cobb-metoden.

## PATENTKRAV

1. Limningskomposition i form av en vattenbaserad komposition innefattande minst ett hydrofobt cellulosareaktivt limningsmedel och en anjonisk, katjonisk och/eller amfoter polymer innefattande en stärkelse, kännetecknad av att sagda stärkelse,  
5       åtminstone huvudsakligen, är tvärbunden.
2. Limningskomposition enligt krav 1, kännetecknad av att sagda stärkelse väljes ur gruppen som består av potatisstärkelse, majsstärkelse, vetestärkelse, waxy maize-stärkelse och tapioca, eller blandningar därav.  
10
3. Limningskomposition enligt krav 1 eller 2, kännetecknad av att sagda hydrofoba limningsmedel är alkylketendimer eller alkenylbärnstenssyraanhydrid eller en blandning av dessa.
- 15 4. Limningskomposition enligt något av ovanstående krav, kännetecknad av att sagda stärkelse har tvärbundits medelst en eller flera föreningar som väljes ur gruppen som består av metylaminföreningar, polyvalenta (flervalenta) syror, polyvalenta syra-estrar, polyvalenta syrahalogenider, polyvalenta syraanhydrider, polyaldehyder, polyepoxider, polyisocyanater, divinylföreningar, fosforylklorid, polyaminpoly-  
20 epoxidharts, 1,4 butan dioldiglycidyleter, epiklorhydrin, trimetafosfater, blandning av anhydrider av ättikssyra och två- och treprotoniga syror, natriumhypoklorit, eller blandningar därav.
- 25 5. Limningskomposition enligt något av ovanstående krav, kännetecknad av att den tvärbundna stärkelsen har derivatiserats på kemisk, fysikalisk och/eller enzymatisk väg.
6. Limningskomposition enligt något av ovanstående krav, kännetecknad av att stärkelsen har substituerats med katjonaktiva grupper genom kemisk modifiering  
30 med en ammoniumförening, företrädesvis en kvartenär ammoniumförening, varvid den erhållit en katjonaktiv laddning.
7. Limningskomposition enligt något av kraven 1-5, kännetecknad av att stärkelsen har substituerats med anjonaktiva grupper genom kemisk modifiering, företrädesvis  
35 med karboxyl-, karboxylat-, karboxymetyl-, sulfon-, sulfonat-, fosfat- eller fosfonatgrupper, varvid den erhållit en anjonaktiv laddning.

8. Limningskomposition enligt något av krav 6 och 7, kännetecknad av att stärkelsen har substituerats med både katjonaktiva och anjonaktiva grupper, varvid den blivit amfoter.
- 5 9. Limningskomposition enligt något av ovanstående krav, kännetecknad av att stärkelsen uppvisar en substitutionsgrad av 0,01 - 0,30, företrädesvis 0,02 - 0,20.
- 10 10. Metod för framställning av limmat papper eller limmad kartong, varvid en limningskomposition tillsättes under framställningen av nämnda papper eller kartong, lämpligen till en mald som därefter avvattnas, kännetecknad av att som sagda limningskomposition utnyttjas en limningskomposition enligt något av ovanstående krav.
- 15 11. Limmat papper eller limmad kartong, kännetecknat av att det innefattar en limningskomposition enligt något av kraven 1-9.